

Очистка воды: объединение методов

Владимир Уразаев,
к. т. н.

urazaev@yandex.ru

2 + 2 = 4

Обычная вода представляет собой раствор множества соединений различной химической природы (органической и неорганической). Для использования воды в производственных процессах концентрацию этих примесей необходимо в той или иной степени уменьшить.

Различная природа нежелательных примесей является основной причиной использования разных методов очистки воды от этих примесей. Универсального метода, увы, не существует. Для доведения воды до нужных кондиций, как правило, применяются последовательно несколько методов очистки.

Есть и иные причины. Так, с экономической точки зрения для удаления основной массы примесей правильнее использовать недорогой и простой метод очистки, а «прецизионные» и, следовательно, высокотратные методы «сдвинуть» на заключительную стадию. Чаще всего такого рода решения имеют место в технологиях, где нужна особо чистая вода, например в микроэлектронике. Кроме того, некоторые методы очистки воды могут быть эффективно использованы только при определенных концентрациях «загрязнителей».

Последовательное объединение методов очистки можно сравнить с обычным сложением. Объединяемые методы практически не претерпевают никаких изменений и разделены друг от друга во времени и в пространстве.

2 + 2 = 5

Другой вариант — это объединение на изобретательском уровне, когда законы сложения нарушаются. Синергетический эффект — один из критериев, который отличает изобретение от «не изобретения». Синергия, или синергизм (от греч. *Συnergyia*, Synergos: *syn* — вместе, *ergos* — действующий, действие) — это взаимодействие двух или более факторов, характеризующееся тем, что их действие существенно превосходит эффект каждого отдельного компонента в виде их простой суммы [1].

В. М. Герасимовым и С. С. Литвиным был предложен синергетический метод объединения технических систем (ТС) [2]. Формула их «изобретения» выглядит следующим образом:

1. Способ совершенствования ТС, включающий постановку и решение задач, а также прогнозирование, при котором две ТС объединяют в надсистему, отличающийся тем, что с целью повышения эффективности совершенствования, в соответ-

ствии с выявленными для закона перехода в надсистему механизмами, в надсистему объединяют альтернативные ТС, то есть имеющие одинаковые главные функции и обладающие парой противоположных достоинств и недостатков.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве базовой ТС выбирают не самую производительную, а наиболее экономичную из объединяемых ТС.
3. Способ по п. 1, 2, отличающийся тем, что, в отличие от известных способов объединения ТС, путем переноса конструктивных решений на базовую ТС переносят недостающее свойство от альтернативной ТС.
4. Способ по п. 1–3, отличающийся тем, что перенос свойств осуществляют путем разрешения альтернативного технического противоречия, сформулированного для обеих объединяемых ТС.
5. Способ по п. 1–4, отличающийся тем, что для разрешения альтернативного технического противоречия используют ресурсы альтернативной ТС или обеих ТС одновременно.

Несколько примеров объединения методов очистки воды (технических систем для очистки воды) на уровне объединения «альтернатив» приведены в этой статье.

Непрерывная электродеионизация

Реальный пример объединения методов из серии «2+2=5» — процесс непрерывной электродеионизации воды, который используется сейчас в микроэлектронике для получения сверхчистой деминерализованной воды. В нем объединены два метода: ионный обмен и электродиализ. Кстати, последний метод, как это следует из его названия, уже является объединением двух других методов: электролиза и диализа. Получается своеобразная «елочка» из объединенных технических систем (методов).

Ионный обмен — наиболее распространенный метод очистки, а точнее, деионизации воды. Иониты (ионообменники) — это вещества в виде гранул или волокон, способные обменивать свои ионы на ионы внешней среды (воды). Иониты подразделяются на катиониты и аниониты, обменивающие соответственно положительно или отрицательно заряженные ионы, и амфолиты, способные обменивать одновременно и те, и другие ионы. Чаще всего используются синтетические органические иониты — ионообменные смолы, поскольку они обладают максимальной обменной емкостью. В состав ионитов входят различные функциональные группы, способные к ионному обмену. Большая

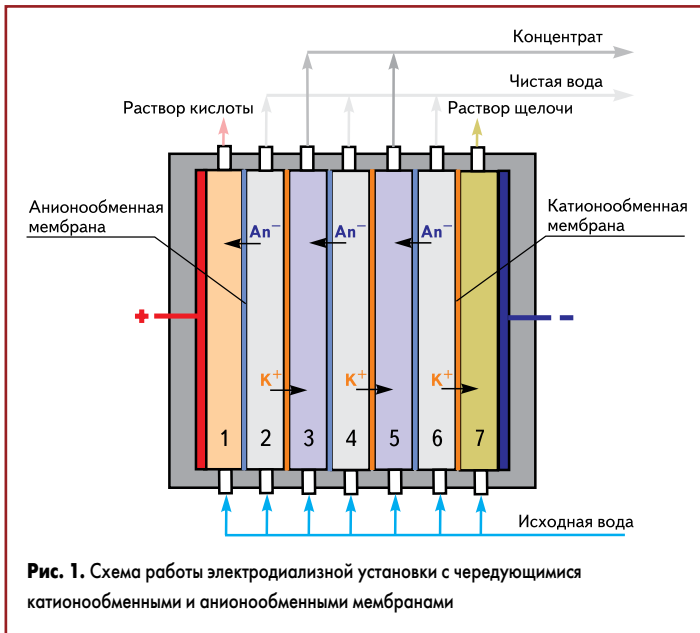


Рис. 1. Схема работы электродиализной установки с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами

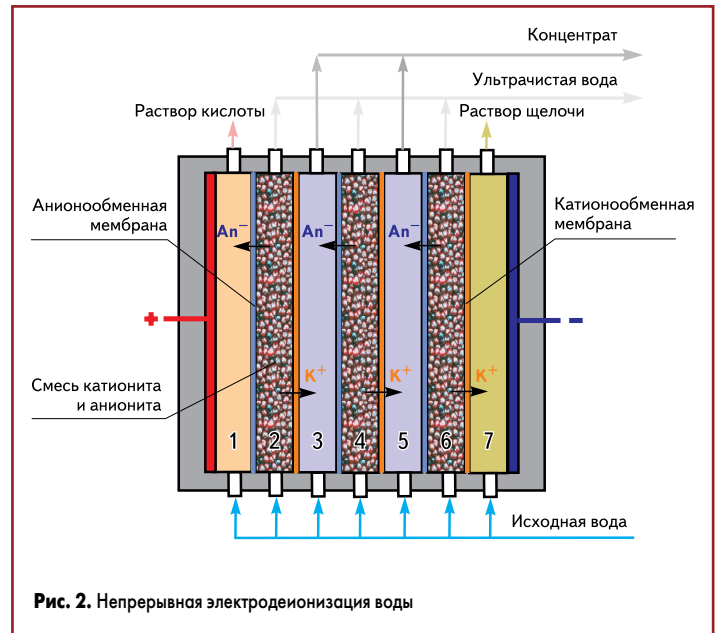
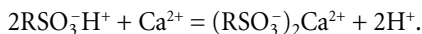


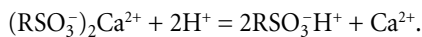
Рис. 2. Непрерывная электродеионизация воды

часть промышленных катионитов содержит сульфогруппы $[-SO_3^-]$, анионитов — группы четвертичных аммониевых оснований, например $[-(CH_3)_3N^+]$.

Ионный обмен широко используется для деминерализации воды. Для извлечения из воды нежелательных катионов достаточно всего лишь поменять в ней эти ионы (кальция, магния) на ионы водорода:



Регенерация катионита проводится обработкой раствором кислоты:



Как правило, две ионообменные колонки работают в паре. В одной происходит рабочий процесс, в другой — регенерация катионита. Аналогичным образом проводится освобождение воды от анионов (в анионообменных колонках).

Достоинство метода — очень высокая степень очистки (деминерализации) воды.

Главный недостаток метода — необходимость регенерации ионитов. Это сложный процесс, требующий использования автоматизированных систем контроля и управления процессом. Кроме того, в процессе ионного обмена в больших количествах используются химикаты (часто очень агрессивные). Поэтому возникает проблема защиты окружающей среды от этих химикатов. Непрерывное производство ультрачистой воды (20 м³/ч) при исходном содержании примесей 250 мг/л требует ежедневно от 2 до 3 тонн соляной кислоты и гидроокиси натрия. Экологи такую технологию сравнивают с бумерангом. Масса веществ, сбрасываемых при регенерации ионообменных колонок в сточные воды, примерно на порядок больше, чем масса веществ, извлекаемых из воды.

Перейдем к электродиализу [3]. Электродиализатор чаще всего изготавливается из электроизоляционного полимерного материала в форме прямоугольного параллелепипеда. Внутри он разделен на секции чередующимися

анионообменными и катионообменными мембранами. Самая дорогая деталь электродиализатора — анод, который изготавливается из платинированного титана. Поэтому для снижения себестоимости технологии очистки воды электродиализаторы содержат сотни и даже тысячи секций, построенных по единому матричному принципу. Схема работы электродиализатора показана на рис. 1.

Подлежащая очистке (деионизации) вода поступает во все секции установки. Из каждой четной секции (секции обессоливания) катионы мигрируют по направлению к отрицательно заряженному электроду (катоде) через проницаемую для них катионообменную мембрану. Так, из секции 4 катионы перемещаются в секцию 5. Дальнейшее их перемещение ограничивается непроницаемой для них анионообменной мембраной.

Из каждой нечетной секции (секции концентрирования) анионы мигрируют по направлению к положительному электроду (аноду) через проницаемую для них анионообменную мембрану. Так, из секции 6 анионы перемещаются в секцию 5. Дальнейшее их перемещение ограничено непроницаемой для них катионообменной мембраной. Таким образом, из четных секций выходит деминерализованная вода, а из нечетных — концентрат.

Крайние ячейки (1 и 7) занимают особое положение. На электродах происходит электрохимическое разложение воды. И, как следствие, из ячейки 1 выходит вода, обогащенная ионами водорода, а из ячейки 7 — вода, обогащенная ионами гидроксила.

Электродиализ, в отличие от ионного обмена, не требует массированного использования вредных для окружающей среды химических соединений. Это его большой плюс. Но есть и минус: степень очистки (деминерализации) воды ниже, чем в ионном обмене.

В новой технологии очистки воды (непрерывная деионизация) электродиализ и ионный обмен совмещены (объединены) во времени и в пространстве. Причем, в результате такого совмещения было получено очень красивое и, самое главное, очень полезное

изобретательское решение. Схема организации процесса непрерывной деминерализации воды показана на рис. 2.

Аппаратурное оформление этого метода то же самое, что и в электродиализе. Отличие лишь в том, что секции обессоливания заполняют смешанным слоем катионита и анионита. Непрерывная деионизация состоит из трех взаимосвязанных процессов:

1. Ионный обмен, при котором растворенные в воде ионы, проходя через слои ионообменных смол, адсорбируются на зернах катионита и анионита.
2. Непрерывный отвод ионов через слои ионитов и ионоselectивные мембраны в зоны концентрирования.
3. Непрерывная регенерация ионитов ионами водорода и гидроксила, которые получают в результате электролиза воды под действием электрического тока.

Первые два процесса аналогичны тем, которые имеют место в ионном обмене и электродиализе. А вот третий характеризует существенные отличия или, иначе, изобретательский уровень этого технического решения. Изобретательское решение таково: необходимости в использовании химикатов для регенерации ионитов нет. Регенерация осуществляется сама собой. Химические реагенты, необходимые для регенерации катионитов и анионитов, автоматически получают из воды. Процесс регенерации ионитов — безотходный, и поэтому об экологическом бумеранге можно уже забыть.

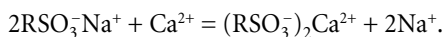
Технология деионизации воды со смешанным слоем ионита (mixed bed) стала одной из наиболее важных разработок, на базе которой удалось создать многотоннажное производство ультрачистой воды. Проводимость такой воды приближается к теоретическому пределу — 18,2 МОм/см.

Очистка без очистки

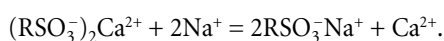
Под очисткой воды, да и не только воды, обычно понимают удаление ненужных примесей. Однако в некоторых случаях термин

«удаление» может быть заменен на термин «замена». Пример такого рода очистки — умягчение воды. В процессе умягчения воды проводится замена в воде вредных для технологического процесса ионов (кальция, магния и др.) на другие, менее вредные (натрия). То есть в количественном выражении содержание примесей в воде практически не изменяется, но при этом появляется возможность ее применения.

Для умягчения воды может быть использовано то же оборудование, что и для деминерализации воды методом ионного обмена. Отличие лишь в том, что для умягчения используется катионит не в H^+ форме, а в Na^+ форме:



Соответственно, для регенерации катионита используется не кислота, а поваренная соль:



Исключение из правила

Очистка воды от различного рода загрязнений — очень древняя задача. Теоретически для решения этой задачи (точнее, частных задач) может быть использовано множество методов. На практике же из этого множества нашли применение не более десятка. Вероятность того, что в ближайшее время появятся какие-то принципиально новые методы, очень мала. Однако из любого правила бывают исключения.

Совсем недавно появились зарубежные публикации о принципиально новом методе очистки (обессоливания) воды, основанном на использовании проточного конденсатора (flow-through capacitor). Схема работы обычного конденсатора, нашедшего несколько неожиданное применение, показана на рис. 3.

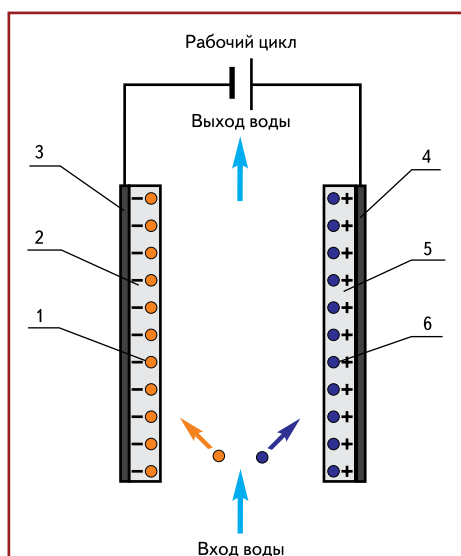


Рис. 3. Проточный конденсатор для очистки воды:

- 1 — катионы; 2 — накопитель ионов;
- 3 — отрицательный электрод;
- 4 — положительный электрод;
- 5 — накопитель ионов; 6 — анионы

В простейшем случае проточный конденсатор состоит из двух электродов с пористыми угольными накопителями, соединенных с источником постоянного тока [4]. Такой конденсатор обладает очень большой емкостью благодаря высокоразвитой поверхности накопителей.

При приложении напряжения электроны и «дырки» накапливаются на поверхности электродов. Эти заряды нейтрализуются ионами (катионами и анионами), извлекаемыми из воды, которая движется между ними. У поверхности электродов образуется двойной электрический слой. При этом из конденсатора выходит освобожденная от ионов вода.

Как только электроды конденсатора полностью насытятся адсорбируемыми ионами, конденсатор разряжается. Разряд может быть осуществлен в результате короткого замыкания между электродами через резистивный элемент. Электроды освобождаются от адсорбируемых ионов, и из конденсатора выходит концентрат. Такие циклы (заряд-разряд) повторяются многократно, а потоки чистой и «грязной» воды разделяются во времени и в пространстве.

Напряжение между электродами очень мало (примерно 1 В). Оно не должно превышать стандартного электродного потенциала реакции разложения воды, иначе может начаться электрохимический процесс. Основное требование к электродам — устойчивость к коррозии, а к накопителям ионов — максимально развитая поверхность. Главные преимущества этого метода — простота, дешевизна и низкая энергоемкость.

«Ахиллеса пята» метода — низкая производительность. Путь устранения этого недостатка — увеличение удельной поверхности электродов. В современных конструкциях проточного конденсатора в качестве материала для изготовления накопителей ионов все чаще предлагается использовать нанотрубки.

Не менее важное направление развития этой технологии — повышение коэффициента извлечения ионов. Работа простейшего проточного конденсатора, изображенного на рис. 3, недостаточно эффективна, особенно при больших концентрациях растворенных солей. Причина этого, как ни странно, заключается в очень большой площади поверхности накопителей ионов. Следствием этого является и очень большой объем пор (примерно $1\text{ см}^3/\text{г}$). Свободный внутренний объем пассивно заполняется раствором солей. Соли «загрязняют» потоки концентрата и, самое главное, чистой воды. Кроме того, они же значительно уменьшают и кулоновские силы — главные движущие силы процесса.

Эта проблема довольно просто решена в конструкции проточного конденсатора с «зарядовым барьером». На рис. 4 показан один из вариантов проточного конденсатора, в котором в качестве зарядового барьера используются селективные катион- и анионообменные мембраны [5].

Отличие заключается в том, что вблизи от поверхности электродов располагаются катионообменная и анионообменная мемб-

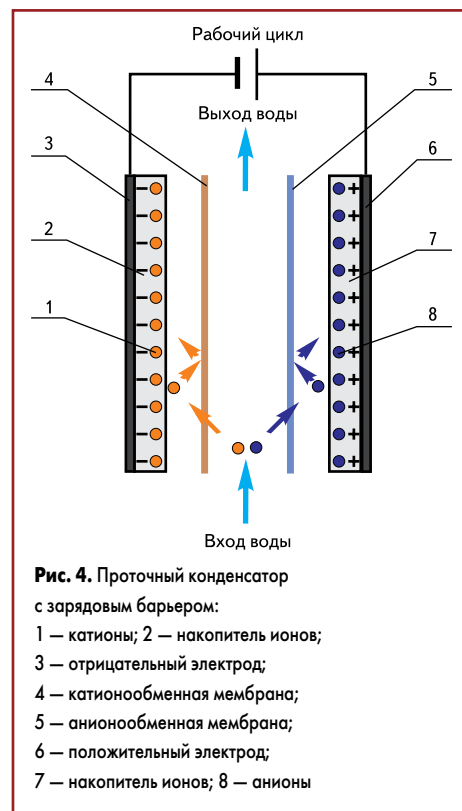


Рис. 4. Проточный конденсатор с зарядовым барьером:

- 1 — катионы; 2 — накопитель ионов;
- 3 — отрицательный электрод;
- 4 — катионообменная мембрана;
- 5 — анионообменная мембрана;
- 6 — положительный электрод;
- 7 — накопитель ионов; 8 — анионы

раны. Они проницаемы для ионов (катионов и анионов) только в одном направлении. Это позволяет практически исключить загрязнение чистой воды и значительно увеличить кулоновские силы. Качество очистки воды от ионогенных примесей в проточном конденсаторе с зарядовым барьером приближается к качеству очистки методом обратного осмоса, то есть очень высокое.

И вновь объединение

Рассмотрим две очередные альтернативные технические системы: очистка (умягчение) воды ионным обменом и очистка (умягчение) воды с использованием проточного конденсатора.

Умягчение воды ионитами при условии использования двух ионообменных колонок — достаточно производительный процесс. Недостаток метода — сложность автоматизации процесса регенерации. Требуются датчики, исполнительные механизмы, контроллер. Кроме того, для регенерации ионитов необходимо использовать дополнительные химикаты.

Конструкция оборудования для умягчения воды с использованием проточного конденсатора проста. Но производительность такого рода технологии очень и очень низка. К тому же перспективы ее увеличения призрачны.

Налицо две альтернативные технические системы. То есть две системы, выполняющие одинаковую функцию и обладающие, как минимум, парой противоположных достоинств и недостатков. Изобретательским будет такое решение, в котором в результате объединения систем достоинства обеих остаются, а недостатки уничтожаются, то есть решение на уровне «2+2 = 5».

Это лишь направление поиска. Поиск реального решения, увы, пока что остается за рам-

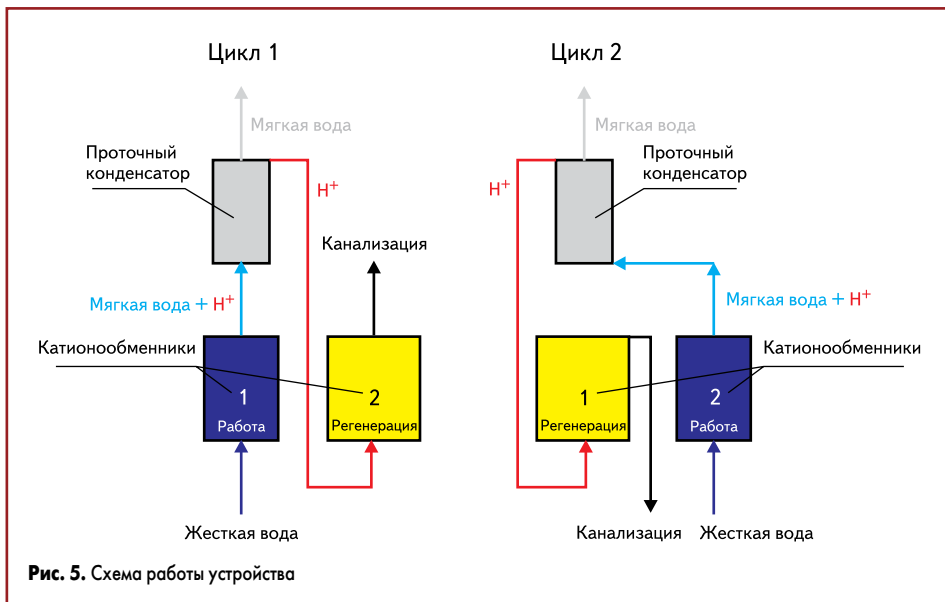


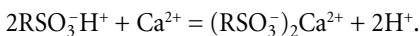
Рис. 5. Схема работы устройства

ками формализации. Самое простое решение (последовательное либо параллельное соединение таких устройств) ничего не дает, а лишь приводит к усложнению и удорожанию вновь созданной технической системы.

В патентных заявках [6, 7] приводится несколько вариантов решения этой задачи. Здесь же подробнее будет рассказано лишь об одном. Конструктивно предлагаемое устройство состоит из двух идентичных ионообменных колонок, заполненных катионитом в H^+ форме, например, RSO_3H^+ , и проточного конденсатора, соединенных друг с другом. Устройство работает в режиме последовательного чередования двух циклов (рис. 5).

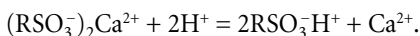
Цикл № 1

Первая половина цикла: жесткая вода поступает в ионообменную колонку 1 (рис. 5), заполненную катионообменной смолой в H^+ форме. В ней осуществляется обмен между ионами водорода (H^+), имеющимися в смоле, и ионами кальция (Ca^{2+}), имеющимися в воде (режим очистки):



Умягченная вода, содержащая ионы водорода, покидает реактор 1 и поступает в проточный конденсатор. В нем ионы водорода улавливаются в накопителе ионов. Умягченная вода, освобожденная от ионов водорода, выходит из конденсатора.

Вторая половина цикла: после насыщения накопителя ионов в проточном конденсаторе изменяется полярность его питания, и на выходе конденсатора появится уже вода, обогащенная ионами водорода. Эта вода отправляется на регенерацию ионита в колонке 2. В этой колонке происходит обмен ионов кальция (Ca^{2+}), извлеченных из воды ранее, на ионы водорода:



Цикл № 2

Этот цикл аналогичен первому. Отличие заключается в том, что катионообменная ко-

лонка 2 работает в режиме очистки воды, а катионообменная колонка 1 — в режиме регенерации.

Такая последовательность циклов осуществляется многократно.

Катионообменные колонки работают друг за другом: в одной осуществляется режим очистки воды, в другой — регенерации катионита.

Катионообменные колонки используются для извлечения из воды ионов кальция.

Проточный конденсатор необходим для извлечения ионов водорода из воды, которая выходит из катионообменной колонки в рабочем режиме. Эти ионы используются для регенерации катионита в другой ионообменной колонке.

Производительность проточного конденсатора в процессе очистки (умягчения) воды лимитируется емкостью накопителя ионов и скоростью диффузии ионов кальция в пористую структуру этого накопителя. В предлагаемом техническом решении конденсатор нужен для улавливания не ионов кальция, а ионов водорода, размер которых несоизмеримо (примерно на 5 порядков) меньше.

Примечание. Диаметр иона кальция составляет $0,114 \times 10^{-9}$ м. Диаметр иона водорода составляет $0,16 \times 10^{-14}$ м.

То есть на одной и той же поверхности обкладок можно уложить почти в 10 млн раз большее количество ионов. По той же причине увеличивается и скорость диффузии ионов, поскольку она обратно пропорциональна размеру частиц.

Резкое увеличение производительности проточного конденсатора позволяет «закрыть глаза» еще на один его недостаток: периодичность работы. Если максимальный объем однократной прокачки воды небольшой, он может быть пропущен через него за первую половину цикла работы (в период накопления ионов водорода). Следовательно, в таком режиме периодичность работы конденсатора станет просто не видна. Хотя возможны и другие варианты: использовать два проточных конденсатора либо конденсатор непрерывного действия (такие конструкции уже существуют).

Перейдем к катионитам. В этом техническом решении регенерация катионита осуществляется очень просто. Количество ионов водорода, направляемых для регенерации в ионообменник, абсолютно совпадает с тем количеством, которое необходимо для его регенерации (при условии равенства количества катионитов в обеих колонках, а точнее, их эквивалентных емкостей). По сути дела «гоняются» туда и обратно одни и те же ионы, которые изначально взяты из катионита в одной из колонок.

Предвидя вопрос, заметим, что дополнительным условием для обеспечения длительной автономной работы устройства является еще одно: отсутствие потерь ионов водорода.

Таким образом, в предлагаемом устройстве необходимость в контроллере отпадает. Не нужны и датчики измерения концентрации ионов водорода в воде (для определения степени насыщения катионита в колонках). Можно заранее опытным путем определить минимальные интервалы переключения для самой жесткой воды. В этом случае, если вода будет мягче, то переключение режимов будет происходить просто чаще, чем это могло бы быть (колонки будут работать в режиме неполного насыщения).

Дополнительные химикаты в данном процессе умягчения воды просто не нужны.

Резюме

Используя это техническое решение, можно реализовать устройство для умягчения воды, сочетающее преимущества обоих объединяемых технических систем и, одновременно, исключаящее их недостатки, что и требовалось доказать.

Логика решения

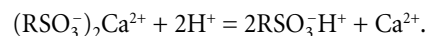
Известно множество методов, предназначенных для интенсификации изобретательской деятельности. Теория решения изобретательских задач (ТРИЗ) во главу угла ставит закономерности развития техники, для выявления которых используется патентный фонд реальных изобретений [8]. Синектика, наоборот, ищет закономерности в размышлениях изобретателей, пытаясь обнаружить общие положения творческого процесса, наблюдая за ним [9]. Для поклонников этого метода, да и не только для них, будет интересен этот раздел статьи.

Как же это решение было получено на практике? Можно выделить два основных направления, по которым осуществлялось движение к цели.

Логическая цепочка 1

(исходная точка — ионообменник)

Шаг 1. Использовать катионит в H^+ форме, регенерация которого может быть осуществлена кислотой:



Этот шаг в некоторой степени нелогичен, поскольку для умягчения воды предпочтительнее использовать натриевую форму кати-

онита, для регенерации которой может быть использована обычная поваренная соль.

Шаг 2. Где взять ионы водорода, необходимые для регенерации катионита? Самый простой ответ — в воде. На один атом кислорода в ней приходится два атома водорода.

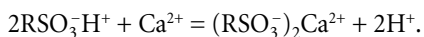
Шаг 3. Как извлечь ионы водорода из воды? Здесь возможны варианты.

- Вариант 1. Использовать дополнительную электродиализную ячейку. В процессе ее работы в качестве отходов получают ионы гидроксидов (у катода) и ионы водорода (у анода). Более того, электродиализная ячейка также очищает воду от ненужных ионов.

Но есть очень большой минус — цена. Электроды делаются из благородных металлов. Поэтому использование электродиализа экономически целесообразно лишь тогда, когда на пару электродов приходится несколько сотен ячеек.

- Вариант 2. Этот вариант значительно дешевле. Достаточно вспомнить об электрохимически активированной воде [10]. «Живая» вода имеет щелочную природу, «мертвая» — кислую (рН от 4 до 5). Аппарат для получения электрохимически активированной воды очень прост и дешев. Однако «мертвая» вода — это не есть раствор кислоты в воде, а особое временное состояние воды. И пригодна ли такая вода для регенерации катионита — это открытый вопрос.

Шаг 4. Отвлечемся от воды и вспомним, что ионы водорода сами выделяются в воду в процессе ионного обмена во время рабочего цикла ионообменника:



Почему бы не использовать для регенерации их же? Для этого их нужно «поймать».

Шаг 5. А вот здесь можно вспомнить и о проточном конденсаторе. Если смотреть шире, такое устройство может быть применено для извлечения из воды не только катионов металлов, но и любых положительно заряженных частиц.

В процессе очистки воды от ионов металлов производительность этого устройства лимитируется поверхностью накопителей электродов, на которую «укладываются» катионы.

Поскольку ионы водорода несоизмеримо меньше по размеру, чем ионы кальция, такая замена приведет к резкому увеличению производительности проточного конденсатора.

Шаг 6. Затем реализуется схема работы устройства (рис. 5). Осуществляется согласование во времени работы двух устройств, каждое из которых работает периодически.

Логическая цепочка 2

(исходная точка — проточный конденсатор)

Шаг 1. Нужно увеличить производительность конденсатора. Поле возможных решений уже «хожено – перехожено». Достаточно сказать, что в погоне за увеличением производительности конденсатора разработчики уже «освоили» размер пор в накопителях ионов 0,3 нм. Это соизмеримо с диаметром ионов кальция! Уменьшать их дальше просто некуда. Как быть?

Для начала пофантазируем. Увеличить количество адсорбируемых ионов можно, увеличив площадь поверхности пор (что обычно и делается), или, наоборот, уменьшая размер адсорбируемых ионов. Увы, ионы кальция не сжимаются...

Шаг 2. Если конденсатор не может «ловить» много больших катионов — пусть «ловит» маленькие. Какие катионы (положительно заряженные частицы) имеют самый маленький размер? Это ионы водорода (протоны). Пусть конденсатор «ловит» протоны. При этом его производительность (емкость) увеличится на много порядков.

Шаг 3. Для чего могут пригодиться ионы водорода, которые в очень большом количестве может «поймать» проточный конденсатор? Они могут быть использованы для регенерации катионита. И конденсатор «пристроен», и его производительность увеличена.

Шаг 4. Осуществляется согласование во времени работы двух устройств периодического действия. При этом достигается еще и «сверхэффект» — автоматизация процесса регенерации катионита, без использования средств автоматизации (само собой).

Следует отметить, что движение к цели осуществлялось одновременно и в том, и в другом направлениях. Не все было так логично,

как в этих логических цепочках. Но в целом в этом разделе отражен реальный ход творческого процесса.

Заключение

Ионный обмен и проточный конденсатор объединены в процессе решения реальной задачи в компании Samsung Electronics. Новые способ и устройство были разработаны для частной задачи — умягчения жесткой воды непосредственно в стиральной машине [5, 6]. В действительности область потенциального использования такого решения может быть гораздо шире. Оригинальное техническое решение появилось в результате объединения двух альтернативных технических систем. Такой подход к решению сложных задач в различных областях техники (не только в процессах очистки воды) достаточно продуктивен и может быть взят на вооружение учеными и практиками. ■

Литература

1. <http://en.wikipedia.org/wiki/Synergy>
2. Герасимов В. М., Литвин С. С. Зачем технике плюрализм (развитие альтернативных технических систем путем их объединения в надсистему) // Журнал ТРИЗ. 1990. Т. 1. № 1. <http://www.metodolog.ru/00594/00594.html>
3. Шапошник В. А. Мембранная электрохимия // <http://journal.issep.rssi.ru/page.php?year=1999&number=2&page=71>
4. Патент США № 6,781,817. Fringe-field capacitor electrode for electrochemical device. 24.09.2004.
5. Патент США № 6,709,560. Charge barrier flow through capacitor. 23.03.2004.
6. European Patent Application EP 1 995 219 A1. Water softener and washing machine having the same. Urazaev Vladimir, Jeong Jin Ha, Nojima Hideo.
7. Патент США. Application No. 2008/0289, 371. Water softener and washing machine having the same. Jeong Jin Ha, Urazaev Vladimir, Nojima Hideo, Jung Yoon Hahm.
8. www.altshuller.ru
9. Gordon W. J. Sinectics: The Development of Creative Capacity. New York, 1961.
10. www.bakhir.ru